

POLYAMIDE

W090-02 CB

Patent number: JP63096162
Publication date: 1988-04-27
Inventor: BUERUNAA HAA MIYURAA; DEINESHIYU ENU KUHANA; BERUNTO FUPUFUAA
Applicant: HOECHST CELANESE CORP
Classification:
- international: C07C103/44; C07C103/737; C07C103/82; C08G69/42; C09K9/02; G03C1/72
- european:
Application number: JP19870248239 19871002
Priority number(s): US19860915342 19861002

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : EP0264678 (A1);JP3020743 (A);EP0264678 (B1)

Abstract not available for JP63096162

Abstract of corresponding document: **EP0264678**

A polyamide which is suitable as binder for positively acting photosensitive compositions and corresponds to the formula

The positively acting photosensitive compositions made with this binder have a high photosensitivity, a good solubility in the solvents used to produce the photoresist compositions, and a good adhesive strength on the substrate material. The image resolution is very high even after storing the photosensitive composition.

Claims of corresponding document: **EP0264678**

1. Polyamid, geeignet als Bindemittel für positiv arbeitende lichtempfindliche Gemische, dadurch gekennzeichnet, dass es der allgemeinen Formel I EMI47.1 entspricht, worin

X eine zweiwertige Gruppe der Formel EMI47.2 worin R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, einen ggf. substituierten aliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 9 C-Atomen,

Y und Z gleich oder verschieden sind und einen ggf. substituierten aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 60 C-Atomen sowie Mischungen dieser,

a 0,10 bis 0,50 Molanteile,

b 0,25 bis 0,50 Molanteile,

c 0,0 bis 0,40 Molanteile und

d 0,0 bis 0,25 Molanteile, jeweils bezogen auf das Gesamt molekulargewicht aus X+Y+Z, wobei a+b+c+d=1 gilt und

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-96162

⑮ Int.Cl.
C 07 C 103/44
103/737
103/82
C 08 G 69/42

識別記号

N S N

厅内整理番号
C-8519-4H
K-7419-4H
B-7419-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月27日

7311-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑯ 発明の名称 ポリアミド

⑰ 特願 昭62-248239

⑱ 出願 昭62(1987)10月2日

優先権主張

⑲ 1986年10月2日 ⑳ 米国(US)② 915342

㉑ 発明者

ヴエルナー・ハーミ

アメリカ合衆国ロード・アイランド・イースト・グリーン
ウイツチ・コヴサイド・コート 22

ユラー

㉒ 発明者

デイネシュ・エヌ・ク

アメリカ合衆国ロード・アイランド・ウエスト・ワーウィ
ツク・マスケト・アヴェニュー 39

ハナ

㉓ 発明者

ベルント・フップファー

アメリカ合衆国ロード・アイランド・ノース・キングスタ
ウン・ピネクレスト・ドライブ (番地なし)

ズ

㉔ 出願人

ヘキスト・セラニ

アメリカ合衆国ニューヨーク・ジャージイ・サマーヴィル・ル
ト 202-206・ノース (番地なし)

ズ・コーポレイション

㉕ 代理人

弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

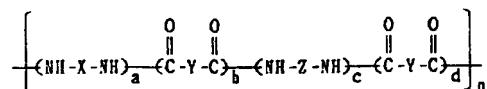
明細書

1 発明の名称

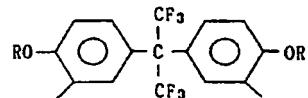
ポリアミド

2 特許請求の範囲

1. 式:



〔式中、Xは式:



で示される2価の基を表し、

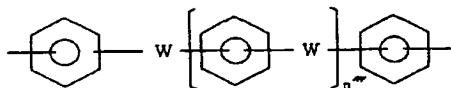
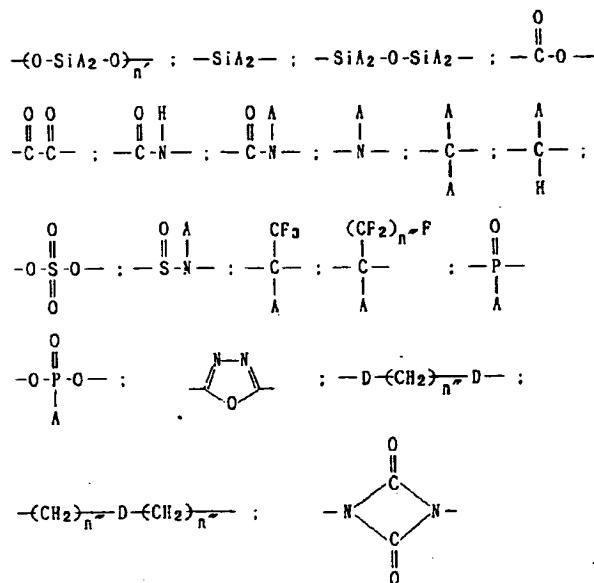
 $a = 0.10 \sim 0.05$ モル分率 $b = 0.25 \sim 0.50$ モル分率 $c = 0.00 \sim 0.40$ モル分率 $d = 0.00 \sim 0.25$ モル分率

$a + b + c + d = 1$ であり、前記モル分率は
前記ポリアミド中の X + Y + Z の全モルを基
準とし、

 n は 2 ~ 500 の整数を表し、Rは相互に無関係に水素原子及び9個までの
炭素原子を有する、置換された又は置換さ
れていない脂肪族又は芳香族の1価の基から
選択され、Y及びZは相互に無関係に60個までの炭
素原子を有する、置換された又は置換さ
れていない脂肪族、芳香族又は脂環式の2価の基
及びその混合物から選択される]で示される
ポリアミド。

2. 2価に基Y及びZが相互に無関係にジフル
オロメチレン、2~12個の炭素原子を有す
るポリジフルオロメチレン、置換された又は
置換されていないメチレン又は2~12個の
炭素原子を有するポリメチレン、シクロヘキ
シレン、シクロヘキセニレン、ビペラジニリ
レン、アリーレン、ビアリーレン、ナフタレ
ニレン、及びアリーレン環の間の結合基が相
互に無関係に单一炭素-炭素結合であるポリ
アリーレン、メチレン、2~12個の炭素原

子を有するポリメチレン、ジフルオロメチレン、1～12個の炭素原子を有するポリジフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、オキシ、チオ、スルフィニル、スルホニル、スルホニルジオキシ、スルホンアミド、カルボニル：



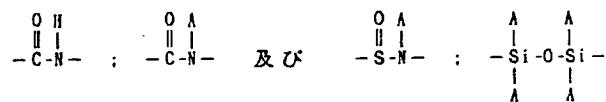
を有し、上記式中 W は前記の相互に無関係に選択された結合基でありかつ n^w は 0, 1, 2 又は 3 であり、但し n^w が 0 の場合には、W は炭素-炭素結合を表す、特許請求の範囲第 1 項記載のポリアミド。

3. モル分率 "a" が約 0.25 ~ 約 0.05 である、特許請求の範囲第2項記載のポリアミド。
 4. 2 個の基 Y 及び Z がそれぞれ置換された又は置換されていない 2 個の芳香族基又は置換された又は置換されていない 2 個の芳香族基の混合物約 70 ~ 100 モル%から成り、その際 Y のモル%は前記ポリアミド中の Y のモル数を基準としつつ前記 Z のモル%は前記ポリアミド中の Z のモル数を基準とする、特許請求の範囲第3項記載のポリアミド。

シクロヘキシレン、シクロヘキセニレン、ナフタレン及びそれらの混合物から選択され、但し2価の基乙はメチレン又はジフルオロメチレンではない。

置換基 A が相互に無関係に、1~8 個の炭素原子を有する、置換された又は置換されていないアルキル基、フェニル及びナフチルから選択され、

基 D が相互に無関係にオキシ、チオ、カルボニル、スルファミド、スルフィニル、スルホニル、スルホニルジオキシ、ベンゼンジカルボニル、ベンゼンジオキシカルボニルから選択され、

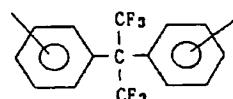


n' が $1 \sim 25$ の整数であり、

n^{α} が 1 ~ 12 の整数であり、

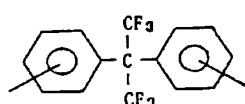
前記 2 値のボリアリーエンが式：

換されていないメターフェニレン、パラーフェニレン及び式：



で示される2価の基及びそれらの混合物から選択される、特許請求の範囲第4項記載のボリアミド。

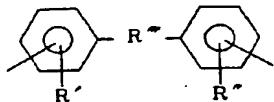
6. 置換された又は置換されていないメターフェニレンが2価の基Y約20～100モル%から成る、特許請求の範囲第5項記載のポリアミド。
 7. 前記メターフェニレンが2価の基Y約40～約60モル%から成る、特許請求の範囲第5項記載のポリアミド。
 8. 前記2価の基Yがメターフェニレン約40～約60%及び式：



の2価の基約60～40モル%から成る、特許請求の範囲第4項記載のポリアミド。

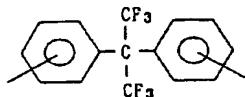
9. 前記2価の基Yがメターフェニレン約40～約60モル%及びパラーフェニレン60～40モル%から成る、特許請求の範囲第4項記載のポリアミド。

10. 2価の基Zが式：



[式中、R'及びR''は相互に無関係に水素原子、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル基、1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシ基、6～9個の炭素原子を有するアリールオキシ基、クロロ、フルオロ、ニトロ、カルボキシ及び10個までの炭素原子を有するカルボン酸脂肪族又は芳香族エステルから選択され、但しR''がヘキサフルオロイソプロピリデン基を表す場合には、R'及びR''両者はヒドロキシではない、

11. 2価の基Zがメターフェニレン約40～60モル%及び2価の基Yが式：



を有する2価の基60～40モル%から成る、特許請求の範囲第11項記載のポリアミド。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ヘキサフルオロイソプロピリデン基 ($\text{C}(\text{F}_3)_2 - \text{C}(\text{F}_3) - \text{C}(\text{F}_3)_2$) を有するポリアミド：

該化合物から得られた保護被膜ならびにポジ型の感光性および感放射線性の高温フォトレジスト組成物、ならびにこのような組成物の耐熱性保護被膜およびレリーフ構造体の製法に関する。

従来の技術

ポジ型のフォトレジスト組成物およびそれを

R''は相互に無関係に炭素-炭素結合、メチレン、イソプロビレン、2～12個の炭素原子を有するポリメチレン、ジフルオロメチレン、2～12個の炭素原子を有するポリジフルオロメチレン、スルフィニル、スルホニル、チオ、オキシ、カルボニル、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、ベンゼンジカルボニル及びベンゼンジーオキシカルボニルから選択される]で示される、特許請求の範囲第4～1項記載のポリアミド。

11. R''が式：



を有する、特許請求の範囲第10項記載のポリアミド。

12. 2価の基Zがメターフェニレン約40～約60モル%及びパラーフェニレン約60～40モル%から成る、特許請求の範囲第11項記載のポリアミド。

使用することは、よく知られている。一般に、このようなフォトレジスト組成物は、アルカリに可溶のフォノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂および感光性または感放射線性O-キノンジアジドまたはナフトキノンジアジドから得られる。このようなポジ型のフォトレジストの例は、米国特許第3666473号明細書；同第4115128号明細書；および同第4173470号明細書に記載されている。

常用のポジ型ノボラック樹脂は、制限された温度寸法安定性を有し、かつ現在の高温での処理および適用にとってあまり適当なものではない。耐熱性のネガ型レジストは、当該工業界で知られており、かつ米国特許第3957512号明細書；同第4045223号明細書；同第4088489号明細書；米国再発行特許第30186号明細書および西ドイツ国特許出願公開第3411659号明細書に開示されている。また、耐熱性のポジ型レジストも公知であり、これは、米国特許第4093461号明細書；

同第4339521号明細書；および同第4395482号明細書に開示されている。ネガ型レジストを凌ぐポジ型レジストの利点は、当該工業界において公知であり、この場合この利点は、高い分解能および酸素の存在下での露光時間安定性を包含する。

ポジ型レジストを工業的に使用する場合、重合体成分および増感剤は、有機溶剤または混合物に溶解され、かつ所望の使用に適当な支持体に薄い皮膜または被膜として塗布される。

使用する場合には殆ど、露光しかつ現像した支持体は、支持体-腐食剤溶液によって処理が行なわれる。フォトレジスト被膜は、支持体の被覆した領域を腐食剤から保護し、したがって腐食剤は、支持体の被覆していない領域のみを腐食することができ、この被覆していない領域は、ポジ型フォトレジストの場合には化学線に露光されなかった領域に相当する。従って現像よりも先に選択的に露光パターンを被覆した支持体上に生じさせるために使用された、マスク、

強度の光が使用されるような用途の場合にフォトレジストにとって重要である。従って、高い感光速度を制御することは、マスクまたは一連の回路パターンを支持体上に得るために多重露光を数回行なわなければならないような方法の場合には使用されるレジスト組成物にとって特に重要である。感光速度を制御することは、高い分解能にレリーフパターンをマイクロ回路に得るために極めて重要であり、この場合感光速度が高すぎると、処理条件を狭くするという結果をまねく。

レジスト分解能は、露光した空間を現像する場合に画像端での高い尖銳度をもって露光の間利用されるマスクの1対の最小の等間隔の線および介在空間を再現するためのレジスト系の能力に帰因する。多くの工業的用途において、特に小型の電子素子を製造する場合には、フォトレジストは、極めて細い線および空間幅（ミクロン程度）の高度な分解能を得るために必要とされる。

ステンシル、型板等のバターンに相当する腐食処理したバターンは、支持体上に生じさせることができる。

前記方法によって得られた、支持体上のフォトレジストのレリーフバターンは例えば露光マスクを含めてかまたは小型集積電子素子を製造する場合もしくは印刷版を製造する場合に使用されるようなバターンを含めて種々の用途に有用である。

市場で実際に重要である、フォトレジスト組成物の性質は使用溶剤中のレジストの溶解性、レジストの感光速度、現像コントラスト、レジスト分解能、レジスト付着力、高めた温度での寸法安定性および耐摩耗性を包含する。

感光速度は、特に数回の露光が必要とされるような用途の場合、例えば処理を繰り返すことによって多重バターンを発生させる場合にフォトレジストにとって重要であるか、或いは例えば光が一連のレンズおよび単色フィルターを通過する投影露光技術の場合のように減少させた

ミクロン程度の極めて小さい寸法を再現するためのレジストの可能性は、大規模に集積回路をシリコーンチップ上および同様の素子上に得る場合には極めて重要である。このようなチップ上での回路の密度は、フォトリソグラフィー技術を利用すると仮定してレジストの分解能を向上させることによって増大することができる。

前記の望ましい性質を有する高温ポジ型レジストを製造することは、公知技術水準において種々に試みられた。例えば、米国第4093461号明細書には、キノンジアジドまたはナフトキノンジアジドおよび芳香族二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合生成物からなる耐熱性のポジ型レジスト組成物が開示されている。この米国特許明細書に記載のポジ型レジストの性質は、米国特許第4395482号明細書（第1欄、第46行～第64行）で論議されている。この米国特許第4395482号明細書の個所には、米国特許第4093461号明細書に記

成のポジ型レジスト組成物が限定された貯蔵寿命、アルカリ腐食液に対する不十分な安定性およびレジストの露光した部分と露光していない部分との間の溶解度の比較的小さい差を有することが指摘されている。

米国特許第4395482号明細書および同第4339521号明細書には、ポリオキサジールのオリゴマーおよび／または重合体前駆物質を芳香族ジヒドロキシジアミノ化合物および／または複素環式ジヒドリキシジアミノ化合物と、ジカルボン酸クロリドまたはエステルとの重縮合生成物の形で含有するポジ型レジスト組成物が開示されている。この参考例は、詳細にはポリ(ベンジンイソフタルアミド)が開示されている。前記のポジ型レジスト組成物は、長い貯蔵寿命、高度な耐熱性、良好な処理可能性およびミクロ電子工学においての用途の適性、すなわち微細な構造パターンの製造を有すると云われている。しかし、前記ポジ型レジスト組成物は、本発明によるレジストに比して常用

レジスト溶液は、放置した際にレジスト溶液が貯蔵不安定であることを示すゲルを形成する。

本発明の対象は、典型的にヘキサフリオル-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを二塩基性酸クロリドおよび二塩基性酸クロリド混合物と縮合させることによって得られた新規ポリアミドである。ヘキサフリオル-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの一部は、場合によってはアルカリ性フォトレジスト現像水溶液中での重合体の溶解性を減少させかつ溶剤中の重合体の溶解性を増大させるために殆どヒドロキシ置換基を有しない別のジアミンコモノマーと代えることができる。また、ポリアミドの現像液溶解性は減少させることができるか、またはポリアミドの溶剤溶解性は、ヒドロキシ基を僅かな現像剤可溶性部分に変えることにより前形成された重合体中のヒドロキシ基の溶解効果を中和させること、例えば前形成された重合体中のヒドロキシ基の一部をアシル化する

の溶剤中での低い溶解性および低い感光速度を含む幾つかの欠点を有する。

発明を達成するための手段

本発明によれば、改善された感光速度、フォトレジストを製造する場合に使用される典型的な有機溶剤中での改善された溶解性および改善された付着特性を有する改善された高温ポジ型フォトレジスト組成物が得られ、同時にこの組成物は、乾燥した形および溶液の形で十分に長時間の貯蔵安定性および高い分解能を有する。本発明によるフォトレジストの付加的な利点は、高い透明度および低い毒性にある(米国特許第4395482号明細書の実施例1のベンジンは、発癌性物質として記載されており、かつ製造するのが困難である)。この米国特許第4395482号明細書に記載のポリ(ベンジンイソフタルアミド)は、製造の際にゲル不含でなくかつ単離する前に反応溶剤から通過しなければならないことが認められた。またこのポリ(ベンジンイソフタルアミド)のフォト

ことによって増大させることができる。ヒドロキシ基不含のコモノマーを使用するかまたはヒドロキシ基を後重合により中和することにより、レジストの感光速度を制御する別の方法が得られる。

また、本発明の対象は、前記ポリアミドおよびO-キノンジアジド光増感剤または放射線増感剤および／またはO-ナフトキノンジアジド光増感剤または放射線増感剤からなるポジ型の高温フォトレジスト組成物である。

また、本発明によるレジストの溶剤溶解性および感光速度は、レジストのポリアミド成分を製造する場合には二塩基性酸クロリドの混合物および／またはヘキサフルオル-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと別のジアミンとの混合物を使用することによって制御することができる。この目的のために有用な特に好みしい二塩基性酸クロリドは、イソフタロイルクロリドおよびヘキサフルオル-2,2-ビス(4-クロルカルボニルフ

エニル) - プロパンである。イソフタロイルクロリドは、ヘキサフルオル-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) - プロパンと重合させた場合には、ボジ型フォトレジスト組成物に使用した際に極めて高い感光速度を有するレジストを生じるポリアミドを生ぜしめる。好ましくは、イソフタロイルクロリドは、別の二塩基性酸クロリドとの混合物で使用され、かつヘキサフルオル-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) - プロパンと重合される。好ましい二塩基性酸クロリド混合物は、イソフタロイルクロリド30~70モル%と、テレフタロイルクロリドまたはヘキサフルオル-2, 2-ビス-(4-クロルカルボニル-フェニル)-プロパン70~30モル%との混合物であり、好ましくはイソフタロイルクロリドは50モル%であり、この場合このモル%は、混合物の二塩基性酸クロリド含量に基づく。

それ故に、本発明によれば、予め定められた

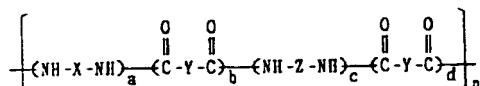
感光速度、常法の被膜溶剤中での改善された溶解性および卓越した付着力を有する。

また、本発明は、ポリアミドを550°Cでの温度で熱安定性であるポリベンズオキサゾールに変えるために現像したフォトレジストを加熱硬化させることによって前記のような微細構造のレリーフパターンの耐熱性を改善する方法にも関連する。

また、本発明によるポリアミドは、常用の溶剤中での増大した溶解性、卓越した付着力および卓越した耐熱性のために高熱保護被膜それ自体を製造する場合に有用である。

本発明の対象は、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を含有する高温ポリアミドである。

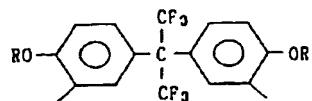
本発明によるポリアミドは、式:



を有し、該式中、Xは式:

溶剤溶解性および感光速度を有するボジ型のフォトレジスト組成物を製造する方法が得られる。本発明によるレジストの感光性は、例えば約10mJ/cm²から約300mJ/cm²へ制御することができる。この結果は、ポリアミド成分の組成物を制御することによって達成される。意外なことに、ヘキサフルオロイソプロピリデン基は、ポリアミドのジアミン成分中で結合基として使用した場合に感光速度および溶剤溶解性を増大させ、二塩基性酸クロリドの場合には、感光速度を減少させかつ溶剤溶解性を増大させる。

このボジ型レジストは、常法で塗布しあつ露光した後にアルカリ性フォトレジスト現像水溶液中で現像することができ、ミクロ電子工学的用途および印刷用途に使用するのに好適な微細構造のレリーフ構造体が得られ、レジストの感光速度は、特に手で塗布するのに適するようになり制御することができる。フォトレジストは、高い熱安定性(250°C~350°C)、改善され



で示される2価の基を表し、

a = 0.10~0.05モル分率

b = 0.25~0.50モル分率

c = 0.00~0.40モル分率

d = 0.00~0.25モル分率

a + b + c + d = 1であり、前記モル分率は前記ポリアミド中のX+Y+Zの全モルを基準とし、

nは2~500、有利には20~300及びホトレジスト適用のために特に有利には2~20の整数を表し、

Rは相互に無関係に水素原子及び9個までの炭素原子を有する、置換された又は置換されていない脂肪族又は芳香族の1価の基から選択され、有利にはRは水素原子、メチル、エチル及びフェニルから選択され、

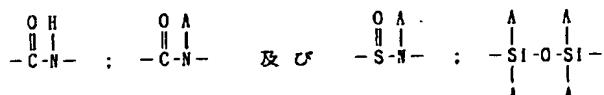
基Y及びZは相互に無関係に60個までの炭

素原子を有する、置換された又は置換されていない脂肪族、芳香族又は脂環式の2価の基及びその混合物から選択される。

2価の基Yは、相互に無関係にメチレン及びジフルオロメチレンを表し、2価の基Y及びZの両者は相互に無関係に2~12個の炭素原子を有するポリジフルオロメチレン、2~12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないポリメチレン、シクロヘキシレン、シクロヘキセニレン、ビペラジニリレン、アリーレン、ピアリーレン、ナフタレンニレン、及びアリーレン環の間の結合基が相互に無関係に单一炭素-炭素結合であるポリアーリレン(以下にはWと記載)、メチレン、2~12個の炭素原子を有するポリメチレン、ジフルオロメチレン、2~12個の炭素原子を有するポリジフルオロメチレン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、イソプロピリデン、オキシ、チオ、スルフィニル、スルホニル、スルホニルジオキシ、スルホンアミド、カルボニル；

される。

基Dは相互に無関係にオキシ、チオ、カルボニル、スルホンアミド、スルフィニル、スルホニル、スルホニルジオキシ、ベンゼンジカルボニル、ベンゼンジオキシカルボニル、



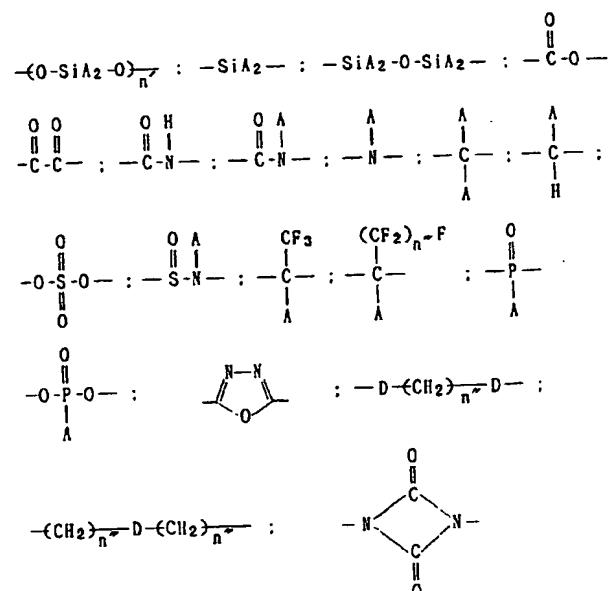
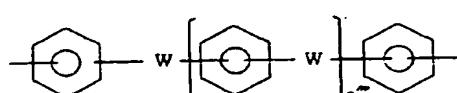
から選択され、

n'は1~25の整数であり、

n''は1~12の整数である。

本明細書で使用する用語“芳香族及び脂環式”とは、炭素原子に1つ以上が-O-,-S-又は-N-原子で置換された複素芳香族化合物及び複素脂環式化合物を包含する。

本明細書で使用する用語“ポリアリーレン”は、式：



シクロヘキシレン、シクロヘキセニレン、ナフタレンニレン及びそれらの混合物から選択される。

置換基Aが相互に無関係に、1~8個の炭素原子を有する、置換された又は置換されていないアルキル基、フェニル及びナフチルから選択

[式中、Wは前記に定義した結合基を表しかつ相互に無関係に選択され、整数n'は0, 1, 2又は3であり、但し0が0である場合には、Wは炭素-炭素結合ではない。]

2価の基Yの水素原子は、適当な置換基によって置換されていてもい。置換基の例は、クロロ、フルオロ、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、1~6個の炭素原子を有するペルフルオルアルキル基、6~12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないアリール基、2~9個の炭素原子を有するアルキル又はアリールカルボン酸エステル、1~6個の炭素原子を有するアルコキシ基、6~10個の炭素原子を有するアリールオキシ基、1~6個の炭素原子を有するアシルアミノ基、7~12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないアルキルアリール基及び7~12個の炭素原子を有する置換された又は置換されてないアリールアルキル基を包含する。

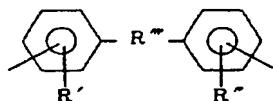
2価の基乙の水素原子も又適当な置換基で置

換されていてもよい。該置換基の例は、ヒドロキシ、クロロ、プロモ、フルオロ、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、1～6個の炭素原子を有するペルフロオルアルキル基、6～12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないアリール基、2～9個の炭素原子を有するアルキル又はアリールカルボン酸エステル、1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、6～10個の炭素原子を有するアリールオキシ基、1～6個の炭素原子を有するアシルアミノ基、7～12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないアルキルアリール基及び7～12個の炭素原子を有する置換された又は置換されていないアリールアルキル基を包含する。

有利には、Yは芳香族の2価の基少なくとも70モル%から成る。より有利には、Yはフェニレン及びヘキサフルオロー-2,2-ビス(フェニル)-ブロバン及びそれらの混合物から選択される。最も有利には、Yはメターフェニ

レンとする。

有利には、Zは芳香族の2価の基少なくとも70モル%から成りかつ最も有利にはZは、式：



で示され、該式中、R'及びR''は相互に無関係に水素原子、ヒドロキシ、1～6個の炭素原子を有する低級アルキル基、1～6個の炭素原子を有する低級アルコキシ基、6～9個の炭素原子を有するアリールオキシ基、クロロ、フルオロ、ニトロ、及び10個までの炭素原子を有するカルボン酸脂肪族又は芳香族エステルから選択され、但しR''がヘキサフルオロイソプロピリデン基を表す場合には、R'及びR''の両者はヒドロキシではない。

R''は相互に無関係に炭素-炭素結合、メチレン、2～16個の炭素原子を有するポリメチレン、イソプロピリデン、ジフルオロメチレン、2～12個の炭素原子を有するポリジフルオ

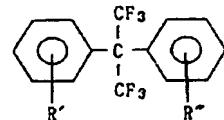
基約20～100モル%、より有利には約30～70モル%、最も有利にはメターフェニレン基約40～60モル%から成る、メターフェニエン、パラーフェニエン及びヘキサフルオロー-2,2-ビス(パラーフェニル)-ブロバンの混合物である。2価の基Yの特に有利な混合物は、

1. メターフェニレンとパラーフェニレンの等モル混合物；
2. メターフェニレンとヘキサフルオロー-2,2-ビス(パラーフェニル)-ブロバンの等モル混合物；
3. メターフェニレン50モル%、パラーフェニレン25モル%及びヘキサフルオロー-2,2-ビス(パラーフェニル)-ブロバン25モル%の混合物；
4. メターフェニレン及びパラーフェニレン及びヘキサフルオロー-2,2-ビス(パラーフェニル)-ブロバンの等モル混合物。

前記モル%は、重合体中の基Yの全モルを基

ロメチレン、スルホニル、スルフィニル、硫黄、酸素、カルボニル、オキシカルボニル、ヘキサフルオロイソプロピリデン、ベンゼンジカルボニル及びベンゼンジオキシカルボニルから選択される。

最も有利には、Zは式：



で示される基である。

本発明によるポリアミドの製造は、ランダム重合によって実施することができるので、一般式(1)は本発明のポリアミドの平均的分子配置で表されかつ2価の基Zはメチレン又はジフルオロメチレンではあり得ないことは明らかである。

本発明によるポリアミドは、ほぼ等モル量のヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ブロバンと2塩基

性の酸塩化物、有利にはそのような酸塩化物の混合物の縮合によって製造することができる。場合により、前記ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン単量体は約80モル%まで、有利には約50モル%まで、より有利には約30モル%まで別のジアミノコモノマーで代用することができ、該コモノマーは場合によりポリアミドを含有するボジチブのレジスト組成物の感光速度を制御するためにより少ないヒドロキシ置換基を含有する。使用することができる前記コモノマーの例は、 α -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス-(アミノフェノキシ)ベンゼン(α -APB)、1,4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン(p -ABP)、ベンジン、3,3'-ジメトキシベンジン、3,3'-ジメチルベンジン、3,3'-ジヒドロキ

ミノフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス-(3-アミノフェニル)プロパン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、 α -キシリレンジアミン、 p -キシリレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-メタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメンチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、4,4'-ビス(p -アモイノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3'-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-(3'-アミノフェノキシ-4'-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(p -アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス-(3'-アミノフェニルスルホン、2,2-ビス-[4'- p -アミノフェノキシ]フェニル)プロパン、2,2-ビス-[3'- p -

シベンジジン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、 α,α' -ビス(p -アミノフェニル) p -ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α,α' -ビストリフルオロメチル]ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-フェニル]-ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス-(3-アミノ-4-メチルヘキサフルオロ-2,2-ビス-(4-アミノフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス-(3-アミノ-4-メチルヘキサフルオロ-2,2-ビス-(4-

アミノフェノキシ)フェニル)-プロパン、1,1-ビス-[4'-(p -アミノフェノキシ)フェニル]エチルベンゼン及びそれらの混合物である。

選択的に、ポリアミドは重合後に例えば前形成された重合体中のヒドロキシル基のプロトンを10個までの炭素原子を有するカルボン酸脂防族又は芳香族アシル化剤、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、塩化ベンゾイル、及びジケトンでアシル化することにより変性させることができる。

本発明によるポリアミドを製造する際に有用なジアミノ及び2塩基性単量体は、公知方法、例えば本明細書で引例として使用する "Synthesis of Polymer Intermediates Containing the Hexafluoroisopropylidene Group", Lau, K.S.; Landis, A.L.; Kelleghan, T.J. 及び Beard, C.D.; J. Polym. Sci.; Vol 20, page 2381-2391 (1982)に記載の方法に基づき製造することができる。

本発明によるポリアミドは、公知の重合法により、典型的には例えば"Preparation of Fully Aromatic Polybenzoxazoles" T.クボタ、R.ナカニシ、Polymer Letters, Vol.2, 655-659(1964)に記載された方法に基づき、ジアミンと酸塩化物を縮合させることにより製造される。

本発明によるポリアミドは、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン又はその反応性等価物、例えばヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-メトキシフェニル)-プロパン(該化合物中、ヒドロキシ基は10個までの炭素原子を含有するアルコキシ基又はアリールオキシ基、例えばエトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ等によって置換されていてもい)から製造される。このアミンは、重合体中に存在するジアミン成分の約20~100モル%、有利には約50モル%、最も有利には70~100モル%の量で使用する。

物である。

本発明によるポリアミドは、ポジチブ型のホトレジスト組成物を製造するために有用である。これらのレジスト組成物は、前記に定義したようなポリアミド及び放射線又は光増感剤から成る。ポリアミド及び増感剤は適当な溶剤中に可溶性でありかつ所望の支持体に施される。レジストの製造法は、周知である。

同様に、o-キノンジアジドを使用することも、本明細書で引用する"Light Sensitive Systems" Kosar, J.: John Wiley & Sons, New York, 1965, Chapter 7.4に記載されているように、当業者にとって周知である。本発明によるレジスト組成物の1つの成分を成す前記増感剤は、一般にポジチブ型のホトレジスト製造の際に当業界で使用される、置換されたナフトキノンジアジド増感剤の群から選択される。このような増感化合物は、例えば米国特許第2797213号、同第3106465号、同第3148983号、同第3130047号、同第

本発明によるポリアミドを製造する際に有用な典型的な酸塩化物は、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン二安息香酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ベンタン二酸、ヘキサン二酸、フタル酸、2,4-フランジカルボン酸、1,4-フェニレンジエタン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,1-ビス(4-カルボキシフェニル)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)-メチルフォスファンオキシド、4,4'-ジカルボキシルテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェノール)-スルホン、5-ヒドロキシ-2-ブチルイソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオローイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,2-ビス-(p-カルボキシフェニル)プロパン、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)二安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸の酸塩化物又はその混合

3201329号、同第3785825号及び同第3802885号明細書に記載されている。有用な光増感剤は、ヒドロキシベンゾフエノンのようなフェノール化合物と縮合した1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド及び1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドを包含する。

溶液を支持体に被覆する前に、ポリアミド、増感剤及び溶剤から成る溶液に、添加物例えば着色剤、染料、継じわ防止剤、可塑剤、付着促進剤、速度増加剤、溶剤及び非イオン性表面活性剤のような表面活性剤を添加することもできる。

本発明によるホトレジスト組成物と一緒に使用することができる染料添加物の例は、メチルバイオレット2B(C.I.No.42535)、クリスタルバイオレット(C.I.No.42555)、マラカイトグリーン(C.I.No.42000)、ピクトリアブルーB(C.I.44045)及びナショナルレッド(C.I.No.500

40) を包含し、これらをポリアミド及び増感剤の合した重量を基準として 1 ~ 10 重量% の量で使用することができる。染料添加物は、支持体を反射する光の後方散乱を阻止することにより解像力を高めるのに役立つ。

締じわ防止剤は、ポリアミド及び増感剤の合した重量を基準として、5 重量% のレベルまで使用することができる。

使用することができる付着促進剤は、例えばベータ-(3,4-エボキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシラン、p-メチルジシラン-メチルメタクリレート、ビニルトリクロロシラン、及びケアミノ-プロビルトリエトキシシランを包含し、これらはポリアミド及び増感剤の合した重量を基準として 4 重量% まで使用することができる。

使用することができる速度増加剤は、例えばピクリン酸、ニコチン酸又はニトロシンナミン酸を包含し、これらはポリアミド及び増加剤の合した重量を基準として、20 重量% のレベル

アミド、プロビレングリコールメチルエーテル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ブチロラクトン及びそれらの混合物であり、有利な溶剤は N-メチルエチルケトン及びプロビレングリコールメチルエーテルである。

有利なレジスト溶液は、浸漬、噴霧、遠心塗及び回転塗を包含する、ホトレジスト技術で使用される任意の常用の方法を適用することができる。例えば回転塗を使用する場合には、レジスト溶液は、使用される回転装置のタイプ及び回転方法のために認容される時間に基づき、所望の厚さの被膜を形成するために固形分のパセンテージを調整することができる。適当な基板は、シリコン、アルミニウム又は重合体樹脂、二酸化珪素、ドープした二酸化珪素、窒化珪素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック及びアルミニウム/銅複合体である。

前記方法によって製造されたホトレジスト被膜は、特にマイクロプロセッサ及びその他の微少化された集積回路素子の製造のためにしよう

で使用することができる。これらの増加剤は、露光した領域と露光しなかった領域の両者においてホトレジストの可溶性を増大させようとする、従ってこれらはある程度のコントラストを犠牲にしても、現像の速度が優先される場合に使用される、即ちホトレジスト被膜の露光した領域は現像剤によって一層迅速に溶解せしめられるが、又速度増加剤は未露光領域からのホトレジスト被膜の大きなロスをもたらす。

当業界で使用される典型的な市販の溶剤を、本発明によるレジスト組成物を製造するために使用することができる。レジスト溶液を製造する際に使用される溶剤の量は、溶液の約 95 重量% の範囲まで可能である。先行技術のポリアミドは、N-メチルビロリドン及びジメチルアセトアミド中での制限された可溶性を有するが、本発明によるポリアミドはこれらの溶剤及び付加的な市販用途のために許容される溶剤中で高められた可溶性を有する。典型的な有用な溶剤は、N-メチルビロリドン、ジメチルアセト

されるような、熱成長するシリコン/二酸化ケイ素被覆ウエハのために適用するのに適当である。同様に、アルミニウム/酸化アルミニウム基板も有利に使用することができる。又基板は種々の重合体樹脂、特にポリエステルのような透明な重合体であってもよい。

本発明による放射線感光性組成物のための適当な現像溶液は、無機のアルカリ性化合物、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、磷酸ナトリウム、磷酸一水素ナトリウム、磷酸アンモニウム、磷酸一水素アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液であり、これらの化合物の適当な濃度は、約 0.1 ~ 約 1.0 重量%、より有利には 0.5 ~ 5 重量% である。現像液の特殊な例は、米国特許第 3110596 号、同第 3173788 号、同第 3586504 号明細書等に記載されている。

このようなアルカリ溶液は、又特定の有機溶

剤例えばアルコール(例えばメタノール、エタノール、ベンジルアルコール等)並びに表面活性剤(例えばアルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム等)を必要に応じて含有することもできる。

レジスト組成物溶液を支持体に被覆した後に、支持体を80～105℃、有利には約90℃で、実質的に絶ての溶剤が蒸発しかつホトレジスト組成物の薄い被膜だけが支持体上にミクロのオーダの厚さで残留するように焼き付ける。次いで、被覆した支持体を、適当なマスク、ネガチブ、テンプレート等を使用して製造した任意の所望のパターンに基づき化学線で露光することができる。

露光したレジスト被覆支持体を、次いで十分にアルカリ性現像液中に浸漬する。溶液は好ましくは例えば窒素破裂攪拌によって攪拌する。

絶ての又は実質的に絶てのレジスト被膜が露光した領域から溶解されるまで、支持体を現像液中に滞在させる。

素酸又はアルカリ性エッティング溶液で処理することができる。本発明によるレジスト組成物は、酸性及び塩基性エッティング溶液に対して抵抗性であり、かつ支持体の、未露光の、レジスト被覆した領域にために有効な保護をもたらす。現像し、硬化したホトレジストは、優れた解像力及び高い熱安定性を有するレリーフ構造を提供する。

前記には湿式エッティング法について説明したが、本発明によるレリーフパターンは湿式エッティング法でも乾式エッティング法でも使用することできる。生じる構造は蒸着法、イオン注入法等におけるマスクとして、マイクロ回路適用における特に有効な絶縁層である。同様に、本発明によるホトレジストは印刷版材、リソグラフィープルーフィング用途、リソグラフィー転写シート及びその他の類似した用途において使用することができる。ポジチブ型のホトレジストを使用する印刷版材の製造は、当業者に周知である、例えば米国特許第3493371号明細

現像液から剥離したウエハを取り出した後に、剥離の付着力及びエッティング溶液及びその他の物質に対する化学的抵抗性を高めるために、後現像熱処理又は焼き付けを実施することができる。実地には、本発明によるレジスト製剤は、シリコンウエハ、アルミニウムプレート、ガラス、ポリエステルフィルム等のような支持体に対して優れた付着性を有する。ホトレジスト処理のために、付着促進剤を使用することは不要である。後現像熱処理は、被膜及び支持体を被膜の軟化点未満、例えば約80～375℃、有利には225～350℃の温度でオープン焼き付けすることより成る。熱処理時間は0.5～約2.0時間の範囲内である。典型的には、熱処理前のポリアミドのガラス転移温度(Tg)は約250～300℃であり、かつ熱処理及びポリオキサゾール構造への転化後には約300～350℃、典型的には約305～325℃である。

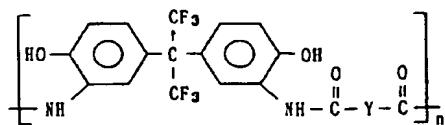
硬化後に、現像した支持体は緩衝した沸化水

素参照、該明細書に記載の技術思想は引例として提示する。これらは当業者にとって即座に自明である多數の他の用途において一般的保護被膜として使用することができる。例えば本発明によるポリアミドの高い可溶性は、該ポリアミドを特にホトレジスト用途におけると同様に高温保護被膜自体のために好適なものとする。典型的な塗膜用途においては、本発明によるポリアミド約5～30重量%から成る被覆組成物を溶液で支持体に塗布する。該被覆組成物には、場合により酸化防止剤、UV安定剤、付着促進剤、着色剤、難燃剤、充填剤及びその他の助剤を約20重量%まで使用することができる。溶剤は適当な温度、一般に約90～150℃で除去しかつ溶剤除去を容易にするために減圧を使用することができる。溶剤の除去後に、ポリアミド被覆した支持体を約200～350℃に約0.5～6.0時間加熱しかつポリアミドを高温抵抗性を有するポリオキサゾールに転化させる。

次の詳細な例につき、本発明の組成物の製法及び利用の詳細を示す。しかしながらこれらの例は、本発明の範囲を限定するものではなく、本発明を実施するためにもっぱら使用すべき条件値のパラメータを与えるためのものと解釈すべきである。次の例で、ダーク・フィルム・浸蝕率 (Dark Film Erosion Rate) を浸蝕率と略記する。

例 1

次式：



[式中 $Y = \text{イソフタロイル/テレフタロイル基の} 50/50 \text{ 等モル混合物であり、} n \text{ は約} 20 \text{ である}] \text{ のポリアミドを溶液重合法により合成した。}$

ジメチルアセタミド (16.5ml) 及びピリジン (3ml) 中のヘキサフルオロ-2,2-ビス(2

ン) 2 重量部及びプロピレングリコールメチルエーテル 8.0 重量部中に溶かすことによりフォトレジスト溶液を製造した。この溶液を滤過し、次いで、陽極酸化アルミニウム板上でローラコーティングした。90°Cで3分間乾燥の後に、厚さ 2~3 μm を有するレジストフィルムが得られた。このフィルムをストリップド・パターンを有するフォトマスクで被い、このフィルムとフォトマスクを緊密に接触させた。次いでこの上に 200W の水銀蒸気灯を用いて UV 線を 60 秒間照射した。フィルム面でのこの UV 線の強度は波長 365 nm で 5 mW/cm² であった。この照射の後に、コーティングを 1:5 のアルカリ現像液 (A2 現像液) : 水 - 混合物を用いて現像させた。この現像された板を水で洗浄すると、最小線幅 3 μm を有する細い均一なリーフパターンが得られた。この現像された板を次いで 250°C で 1 時間後 - 現像熱処理をした。

得られたパターンは、250°C で 6 時間まで

-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (0.01モル = 3.66 mg) の溶液に、シクロヘキサン (6.5ml) 中のイソフタロイルクロリドとテレフタロイルクロリドとの 50/50 - 混合物 (イソフタロイルクロリド 0.0055モル = 1.1165 mg 及びテレフタロイルクロリド 0.0055モル = 1.1165 mg) を迅速搅拌下に、-10°C~-15°C で 30 分間にわたり滴加する。室温で 1 昼夜 (24 時間) 搅拌の後に、生じる溶液を氷水混合物中に注いでポリマーを沈澱させた。このポリアミドを滤過し、水で洗浄し、真空下に 90°C で 1 昼夜乾燥させた。

収率は殆んど定量的であり、このポリマーの固有粘度はジメチルアセタミド (0.5% 濃度、25°C) 中で 0.40dLg⁻¹ であった。

例 2

例 1 のポリベンズオキサゾール前駆物質 10 部及びフォトセンシタイザー (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリスエステル) 5 重量部及び赤色染料 0.08 重量部をメチルエチルケト

の加熱の後に、ブレや解像のロスを示さなかった。更に、この熱処理の後に、いくらかのフィルム厚さの低下が認められたが、現像又は熱処理の後に、パターン中の微小亀裂は認められなかった。

例 3

ポリベンズオキサゾール前駆物質 (例 1 の一般的方法により製造したヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンとテレフタロイルジクロリドとの重縮合生成物) 10 部、及びフォトセンシタイザー (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリスエステル) 5 重量部及び赤色染料 (ディスバース・レッド 179) 0.08 重量部をメチルエチルケトン 1.2 重量部及びプロピレングリコールメチルエーテル 8.0 重量部中に溶かすことによりフォトレジスト溶液を製造した。次いで、この处方物を滤過し、陽極酸化されたアルミニウム板上にローラコーティングした。このコーティングされた板を 90°C で 3 分間乾燥させた。

、厚さ2~3μのレジストフィルムを得た。次いでこのフィルムをストリップド・パターンを有するフォトマスクで被ってこのフォトマスクを緊密に接触させた。次いで、その上に、200Wの水銀蒸気灯を用いて60秒間UV線を照射した。フィルム表面でのUV線の強度は、365nmの波長で5mW/cm²であった。この照射の後に、このフォトレジストを1:5のAZ-アルカリ現像剤:水溶液を用いて現像し、水ですすいで最小線幅2μを有するレリーフパターンを得た。次いで、この現像された板を250°Cで1時間後熱処理した。

得られたこのパターンは250°Cの温度で6時間まで加熱の後にブレや解像度の損失を示さなかった。更に、現像又は熱処理後にパターン中に微小亀裂は認められなかった。

例 4

次の例は、本発明の予め形成されたポリアミド(ヘキサフルオロー-2,2-ビス(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとイソフ

ジヒドロキシベンジンとイソフタロイルクロリドとの縮合生成物である。ポリマーAは例1の方法により製造した。ポリマーBは、米国特許第4395482号の例1の重合法により製造した。

第 1 表

溶 剂	溶 解 性(重量%)	
	ポリマーA	ポリマーB
N-メチルピロリドン	30	<20*
ジメチルアセタミド	30	<20*
プロピレングリコール		
メチルエーテル	30	不 溶
メチルエチルケトン	20	不 溶
シクロヘキサン	20	不 溶
ブチロールアセトン	20	不 溶

*完全には不溶、ゲル存在

本発明のポリアミドを用いて得られたポジチブフォトレジスト組成物が文献公知のそれより優れていることを説明するために次の比較例を製造した。

タロイルクロリド及びテレフタロイルクロリドの50/50-混合物との縮合生成物)のヒドロキシ基のアセチル化を説明している。ポリアミドコポリマー4.96mg(0.01モル)を攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた100mlの3頭フラスコ中のジメチルアセタミド25ml中に溶かし、攪拌下に100°Cに加熱した。次いで、無水酢酸を添加し、反応混合物を100°Cで7時間加熱した。反応混合物を氷水中に浸入させた。得られたポリマーは白色繊維状固体であった。これを水で洗浄し、真空炉中、100°Cで1昼夜乾燥させた。ポリマーのヒドロキシル基の約20%がエステル化された。

次表は、本発明のポリアミド前駆物質の改良された溶解性を示している。データは定量的である。ポリマーAは、ヘキサフルオロー-2,2-ビス(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとイソフタロイルクロリド及びテレフタロイルクロリドの50/50-モル混合物との縮合生成物である。ポリマーBは、3,3'-

フォトレジスト組成物は、実質的に本発明の例1により製造された本発明のポリアミド(ポリオキサゾール前駆物質)及び実質的に米国特許第4339521号の例1により製造したポリ(ベンジジイソフタラミド)を用いて製造された。

各レジスト組成物の感光性(速度)は、次的一般的方法を用いて評価した。焼成時間、スピンドル速度及び他の実験条件及び各実験結果を後に示す。

このフォトレジストを数個のシリコンウエハ上に一定の500~1500r.p.m.の予め決められた速度でスピンドルコーティングする。次いでこのウエハを90°Cで30~45分間焼成して溶剤を除去する。

コーティングされたレジストの当初フィルム厚さをルドルフ・フィルム厚さモニター(Rudolf film Thickness Monitor)を用いて測定する。感光性は、文献記載のようにコントラスト曲線の生成により測定する(C.G. Wilsonの

Introductions to Microlithography 第3章
、105頁、American Chemical Society, Washington, D.C. 1983 参照)。1分間現像後のフィルム厚さ減少対UV-露量の対数(\ln)をプロットする。フィルムの厚さを文献記載の方法を用いてレーザー干渉計でモニターする。次いで、このレジストを、脱イオン水で希釈されたアルカリ水性現像剤(AZ Developer: Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jersey社から入手)を用いて $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で現像させた。このプロットを全フィルム厚さ減少に対して外挿すると、感光性値(mJ/cm^2)が得られる。

これらの実験で次のフォトセンシタイザーを用い、次の略語を用いる:

- (a) トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-ジアジド-5-スルホン酸混合エステル、
- (b) トリヒドロキシオクタノフェノンの1,2-ナフトキノン-ジアジド-5-スルホン

ジスト付着性は優れていた。

例 6

本発明の例1のポリアミド16部、センシタイザー(b)8部及びN-メチルピロリドンとプロピレングリコールメチルエーテルとの50/50-混合物76部を用いて、フォトレジスト溶液を製造した。例5の方法を繰り返し、レジストを1:8のAZ-現像剤:水溶液中で現像した。

結果は次のとおりであった:

感光性	$74.8 \text{mJ}/\text{cm}^2$
浸蝕率	$0.019 \mu\text{m}/\text{min}$

特性曲線は典型的であり、ウエハに対するレジスト付着性は優れていた。

例 7

ヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンモノマー30モル%を等モル量のヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)-プロパンに代える点を除き、実質的に本発明の例

酸トリスエステル、

- (c) 2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのビス-ナフトキノン-(1,2)-
- (2)-5-スルホン酸エステル(米国特許第4339521号の例1センシタイザー)

例 5

本発明の例1のポリアミド15部及びセンシタイザー(b)15部を、プロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロリドンとの等重量部よりなる混合溶剤70部中に溶かすことによってフォトレジスト溶液を製造した。生じる溶液でウエハをスピンドルティングし、乾燥させ、前記のように波長 365nm を有する200Wの水銀灯に露呈した。現像剤濃度は、水2部に対してAZ-現像剤1部であった。このレジストを前記の方法で評価し、結果は次のとおりであった:

感光性	$76.4 \text{mJ}/\text{cm}^2$
浸蝕率	$0.007 \mu\text{m}/\text{min}$

特性曲線は典型的であり、ウエハに対するレ

ジスト付着性は優れていた。

この方法に従って、ポリアミドを製造した。生じるポリアミドを例5のレジスト处方中で用いた。このレジストを例5の記載と同様に、但し1:6のAZ-現像剤:水溶液を用いて評価した。この評価結果は次のとおりであった:

感光性	$65 \text{mJ}/\text{cm}^2$
浸蝕率	$0.016 \mu\text{m}/\text{min}$

特性曲線は典型的であり、ウエハへのレジスト付着性は優れていた。

例 8

前記と同様な方法を用いて、例7のポリアミドをフォトレジストとして評価した。このレジスト組成物は、例7のポリアミド20部及びセンシタイザー(b)10部をプロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロリドンとの50/50-混合物70部中に溶かすことにより製造した。この現像溶液は水2部に対してAZ-現像剤1部であった。結果は次のとおりであった:

感光性	$81 \text{mJ}/\text{cm}^2$
-----	----------------------------

浸蝕率 0.007 μ m/min

例 9

例 4 のポリアミドを例 5 の方法を用いて、フォトレジストとして評価した。このフォトレジスト組成物は、例 4 のアシル化されたポリアミド 13 部及びセンシタイザー(b) 13 部を同量の N-メチルビロリドンとプロピレングリコールメチルエーテル 70 部で溶かしたものである。現像剤濃度は、水 2 部に対して AZ-現像剤 1 部であった。

結果は次のとおりであった：

感光性	77.6 mJ/cm ²
浸蝕率	0.011 μ m/min

特性曲線は典型的であり、ウエハへのこのレジストの付着性は優れていた。

例 10

例 1 のジアミノモノマーの 30 % (モル)をコモノマーとしてのジアニシジンに代え、酸クロリドとして 100 % テレフタロイルクロリドを用いる点を除き、例 1 の方法に従ってポリアミド組成物を作るために使用した。テストウエハを前記例で用いられていると同じ方法により処理した。この現像剤溶液は、水 2 部に対して AZ-現像剤 1 部であった。結果は次のとおりであった：

感光性	237.9 mJ/cm ²
浸蝕率	0.008 μ m/min

比較例 12

米国特許第 4 339521 号の例 1 に従って製造したポリ(ジヒドロキシベンジジンイソフタルアミド)8.5 部、センシタイザー(b)8.5 部及び N-メチルビロリドン 83 部を用い、コーティング速度 500 r.p.m. を用いて例 5 の方法を繰り返した。現像剤溶液は 1 : 5 希釀度の AZ-現像剤であった。この例の結果は次のとおりであった：

感光性	589 mJ/cm ²
浸蝕率	0.015 μ m/min

比較例 13

ポリ(ジヒドロキシベンジジンイソフタルア

ドを製造した。

フォトレジスト特性は、例 5 と同じ方法を用いて測定した。フォトレジスト組成物は、ポリアミドコポリマー 15 部、フォトセンシタイザー(b) 15 部及び同量の N-メチルビロリドンとプロピレングリコールメチルエーテル 70 部である。この現像剤濃度は水 2 部に対して AZ-現像剤 1 部であった。

感光性	199.5 mJ/cm ²
浸蝕率	0.013 μ m/min

例 11

例 1 のジアミノモノマー 20 % (モル)を等モル量のヘキサフルオロー-2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)-ブロバンで代え、二塩基性酸クロリドとして 100 % テレフタロイルクロリドを用いる点を除き、例 1 の方法により実質的に、ポリアミドを製造した。

生じるポリアミドを、ポリアミド 15 部及びセンシタイザー(a) 15 部を N-メチルビロリドン 70 部中に溶かすことによりフォトレジ

ミド) 6.8 部、センシタイザー(c) 6.8 部及び N-メチルビロリドン 84.4 部を用いる点を除き、例 1.2 を繰り返した。現像剤溶液は濃度 AZ-現像剤であった。この実験の結果は次のとおりであった：

感光性	364 mJ/cm ²
浸蝕率	0.007 μ m/min

次の第 2 表に、これらの実験の結果をまとめること

第 2 表

フォトスピード評価

例	感光性 (mJ/cm ²)
5	76.4
6	74.8
7	65.0
8	81.0
9	77.6
10	199.5
11	237.9
12 公知文献	589
13	364

リソグラフィ法を用いて、本発明のポリアミドの改良された特性を示すために、一連の付加的実験を行なった。ポリアミド対センシティザーの比はこれらの実験では変動した。

この評価で、次の一般的な方法を用いた。ポリアミド及びフォトセンシティザーを溶剤中に溶かし、陽極酸化されたアルミニウム板上にローラーコーティングした。約90°Cで乾燥することにより溶剤を除去すると、厚さ2~3μのレジストフィルムが得られた。このフィルムを、21段の段階濃度を有する連続階調グレースケールよりなる GATF 焼き度スケール (Sensitivity guide) フォトマスクで被った。この焼き度スケールは、GATF Research Bulletin 21-5 中の詳細に従って得た。1段当たりの濃度の増加は0.15である。

このコーティングされた板を焼き度スケールを通してUV照射に露呈し、アルカリ水性現像剤中で現像し、焼き度スケールから現像された

4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-クロカルボニルフェニル)-プロパン及びイソフタロイルクロリドの50/50(モル)-混合物との縮合生成物。

例1、14、15、16及び17のポリアミドをフォトレジストコーティング組成物中に製造した。溶剤は、メチルエチルケトンとプロピレンゲリコールメチルエーテルとの60/30重量%混合物であった。フォトセンシティザーは(a)であり、現像剤(AZ-現像剤)を一部の水で希釈した。現像時間を、365nmでのUV露呈時間90秒と同様に90秒で一定に保持した。各々の場合に全固体含分(ポリアミドセンシティザー)は10重量%であった。次の第3表にこれらのテストの結果をまとめる。

像のスケール読みを読み取った。露呈時間、現像剤濃度、現像時間及びポリアミド対センシティザー比を後に示す。

例1の方法を用いて次のポリアミドを製造した。

例 1 4

ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとテレフタロイルクロリドとの縮合生成物。

例 1 5

ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとイソフタロイルクロリドとの縮合生成物。

例 1 6

ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-プロパンとの縮合生成物。

例 1 7

ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-

第 3 表

	ポリアミド	ポリアミド/センシティザー (比)	焼き度スケールの読み	フォトスピード所見
例 1	1 : 1 6 : 1		7 21	良好 早い
例 1 4	1 : 1 6 : 1		4 21	遅い 早い
例 1 5	1 : 1 6 : 1		21 21	早い 早い
例 1 6	1 : 1 6 : 1		2 6	遅い 良好
例 1 7	1 : 1 6 : 1		7 21	良好 早い

前記データは、ポリアミド/センシティザービーが、レジストのフォトスピードを調節するために変えることができることを示している。例16のポリアミドを基礎とするレジスト組成物のフォトスピードは極めて高かった。更に、例18のポリアミドを基礎とするレジスト組成物はテスト群の最良の解像度及び付着性を示した。

例 1 8

ポリアミドをメチルエチルケトンとプロピレン

グリコールメチルエーテルとの 10 / 90 重量
% 混合物中に溶かすことにより、例 16 のポリ
アミドをフォトレジストコーティング組成物の
製造に使用した。露光時間が 120 秒で、アル
カリ水性現像剤を水で希釈せずに使用する点を
除き、前記（焼き度スケール／コーティングさ
れたアルミニウム板）と同じ方法を用いた。結
果は次のとおりであった。

ポリアミド：センシティザー 感度
(比)

1 : 1	3
2 : 1	5
3 : 1	6
4 : 1	6
5 : 1	7
6 : 1	7

アルミニウム板へのレジストコーティングの
付着性は非常に高く、このポリアミドがフォト
レジスト領域以外での優れた保護コーティング
を形成することを示している。

代 理 人 井 理 士 矢 野 敏 雄

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	府内整理番号
C 09 K 9/02	3 2 1	B - 6755 - 4H
G 03 C 1/72		7267 - 2H